

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月    8 日  
Date of Application:

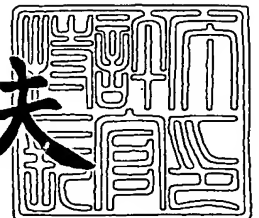
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 2 4 6 2 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 3 2 4 6 2 3 ]

出      願      人            コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 9 6 9

6254

**【書類名】** 特許願

**【整理番号】** DKT2506069

**【あて先】** 特許庁長官殿

**【国際特許分類】** B41M 5/00  
B41J 2/01

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

**【氏名】** ▲高▼ 友香子

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

**【氏名】** 椿 義徳

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001270

**【氏名又は名称】** コニカ株式会社

**【代表者】** 岩居 文雄

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 012265

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 要約書 1

**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上の少なくとも片面にインク受容層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受容層が、電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物を含む親水性バインダー、微粒子並びに (A) 含窒素化合物、(B) 含硫黄化合物、(C) 多価金属塩及び (D) フェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを含有する多孔質インク受容層であることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項 2】 前記微粒子の平均粒径が、5～200 nmであることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録シート。

【請求項 3】 前記親水性バインダーに対する微粒子の含有比率が、質量比で 2～50であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のインクジェット記録シート。

【請求項 4】 前記親水性バインダーに対する微粒子の含有比率が、質量比で 5～15であることを特徴とする請求項 3 記載のインクジェット記録シート。

【請求項 5】 前記電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物が、電離放射線二量化型の感光性基を有する親水性樹脂に電離放射線を照射して架橋形成したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録シート。

【請求項 6】 前記含窒素化合物が、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物及び水溶性脂肪族 3 級アミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録シート。

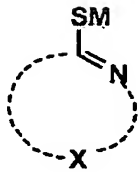
【請求項 7】 前記含硫黄化合物が下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録シート。

一般式 (1)  $R-S-R'$

(式中、R 及び R' はアルキル基又はアリール基を表す。)

## 【化1】

## 一般式(2)



(式中、Mは水素原子、アンモニウムイオン又は金属原子を表し、Xは5～7員環を構成するのに必要な非金属原子群を表す。)

【請求項8】 前記多価金属塩が、セシウム、マグネシウム、アルミニウム及びジルコニウムから選ばれる水溶性金属塩であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のインクジェット記録シート。

【請求項9】 前記フェノール化合物が、ヒンダードフェノール化合物又はハイドロキノンジエーテル化合物であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のインクジェット記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】


本発明は、インクジェット記録シート（以下、単に記録シートともいう）に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年のインクジェット記録の飛躍的な技術革新に伴い、プリント品質は銀塩写真で得られるプリントに匹敵しつつある。インクジェット記録で得られるプリント品質はプリンター、インク、記録シートの3つに依存するが、画質面でみるならば前2者の最近の技術革新が大きく、記録シートの品質に対する重要性が非常に高まっている。

## 【0003】



従来から銀塩写真プリントに近いプリント品質のものをインクジェット記録で得るために、記録シートには種々の改良がなされてきている。特に、支持体としての紙の両面をポリエチレン等のポリオレフィン樹脂で被覆した支持体を用い、その上にインク受容層を設けた記録シートは、プラスチックフィルムに比べて比較的低コストであること、その重厚感やしなやかさ、平滑性、光沢性等の面で、銀塩写真のプリントに近い高級感のあるプリントとして最近は広く普及しはじめている。

#### 【0004】

また、支持体上に設けられるインク受容層としては、膨潤型のインク受容層と空隙型のインク受容層が知られている。

#### 【0005】

膨潤型インク受容層はゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンあるいはポリエチレンオキサイド等の親水性ポリマーから実質的に構成されるものである。膨潤型インク受容層の特徴は、高い光沢性が得られることと膨潤性ポリマーを使用しているために、ポリマーが膨潤できる範囲であれば大容量のインクを吸収できること、低コストで製造できること等が挙げられる。

#### 【0006】

従来例として、電離放射線の照射により架橋された親水性樹脂を含む受容層を有する水性インク用記録シートが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、膨潤型インク受容層では膨潤することによりインクを吸収するために架橋された樹脂を用いるとインク吸収性が悪化してしまうという問題があった。

#### 【0007】

一方、空隙型インク受容層はその製法にいくつか種類はあるが、代表的なものは少量の親水性ポリマーと多量の微粒子からなる層であり、微粒子の間に空隙が形成されてここにインクを吸収するものである。その特徴は、インク吸収速度が速くプリント時にムラが生じ難いこと、プリント直後に表面がみかけ上乾いていること、膨潤型でみられるような耐水性とインク吸収速度のジレンマがなく両者が同時に満足できること等が挙げられる。

## 【0008】

従来例として、無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗布・乾燥することにより、塗工時におけるまだら、亀裂などの欠陥、耐水性、耐傷性などの膜強度及びインク吸収性を改善することを提案している（例えば、特許文献2参照。）。しかし、ここに開示された技術では、光褪色、バインダーの耐候性及びインクジェット記録シートをロールとして扱う際などに問題となるインク受容層表面の折り割れについては不十分であった。

## 【0009】

## 【特許文献1】

特開平1-286886号公報

## 【0010】

## 【特許文献2】

特開平9-263038号公報

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、光褪色性に優れ、しかもバインダーの耐候性が高く、製造時（塗布・乾燥）におけるひび割れの発生及び乾燥後に取り扱う際の折り割れの発生がない高インク吸収性のインクジェット記録シートを提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、本発明の上記課題は以下の構成により達成できることがわかった。

## 【0013】

(1) 支持体上の少なくとも片面にインク受容層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受容層が、電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物を含む親水性バインダー、微粒子並びに(A)含窒素化合物、(B)含硫黄化合物、(C)多価金属塩及び(D)フェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを含有する多孔質インク受容層であることを特徴とするインクジェット記録シート。



## 【0014】

(2) 前記微粒子の平均粒径が、5～200nmであることを特徴とする（1）記載のインクジェット記録シート。

## 【0015】

(3) 前記親水性バインダーに対する微粒子の含有比率が、質量比で2～50であることを特徴とする（1）又は（2）記載のインクジェット記録シート。

## 【0016】

(4) 前記親水性バインダーに対する微粒子の含有比率が、質量比で5～15であることを特徴とする（3）記載のインクジェット記録シート。

## 【0017】

(5) 前記電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物が、電離放射線二量化型の感光性基を有する親水性樹脂に電離放射線を照射して架橋形成したものであることを特徴とする（1）乃至（4）のいずれか1項に記載のインクジェット記録シート。

## 【0018】

(5) 前記含窒素化合物が、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物及び水溶性脂肪族3級アミン化合物から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする（1）乃至（5）のいずれか1項に記載のインクジェット記録シート。

## 【0019】

(7) 前記含硫黄化合物が前記一般式（1）又は一般式（2）で示される化合物であることを特徴とする（1）乃至（5）のいずれか1項に記載のインクジェット記録シート。

## 【0020】

(8) 前記多価金属塩が、セシウム、マグネシウム、アルミニウム及びジルコニウムから選ばれる水溶性金属塩であることを特徴とする（1）乃至（5）のいずれか1項に記載のインクジェット記録シート。

## 【0021】

(9) 前記フェノール化合物が、ヒンダードフェノール化合物又はハイドロ



キノンジエーテル化合物であることを特徴とする（１）乃至（５）のいずれか１項に記載のインクジェット記録シート。

#### 【0022】

本発明者等は、上記のような構成により、光褪色性に優れバインダーの耐候性が高く、製造時におけるひび割れの発生がなく、乾燥後に取り扱う際に折り割れの発生のない高インク吸収性のインクジェット記録シートを提供できたかということについて、以下のように推定している。

#### 【0023】

電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物を含む親水性バインダーは、単独では不安定である。しかし、（Ａ）含窒素化合物、（Ｂ）含硫黄化合物、（Ｃ）多価金属塩及び（Ｄ）フェノール化合物から選ばれる少なくとも一つと併用することにより安定化することができ、光褪色性及びバインダーの耐候性が向上する。また、通常親水性バインダーは架橋剤（硬膜剤ともいう）により架橋することにより膜強度をあげているが、このような架橋剤を用いると、塗布・乾燥時にひび割れが発生したり、膜が硬すぎる為に折り割れが発生しやすいという問題がある。しかしながら、上記に挙げるような架橋剤と一体化したような電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物を含む親水性バインダーと（Ａ）含窒素化合物、（Ｂ）含硫黄化合物、（Ｃ）多価金属塩及び（Ｄ）フェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを併用することにより、バインダーがより架橋・結合される為に、ひび割れ、折り割れのない高インク吸収性のインクジェット記録シートを提供することができる。

#### 【0024】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明は、インク受容層が、特定の機能を有する親水性バインダー、フィラーとなる微粒子並びに（Ａ）含窒素化合物、（Ｂ）含硫黄化合物、（Ｃ）多価金属塩及び（Ｄ）フェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを含有することを特徴としている。

#### 【0025】

まず、本発明に係る親水性バインダーについて説明する。



本発明に係る親水性バインダーは、電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物を含む。電離放射線の照射により架橋する高分子化合物は、紫外線、電子線等の電離放射線の照射により架橋反応を起こす水溶性の樹脂であり、架橋反応後には実質的に非水溶性となる樹脂である。しかし、架橋反応後もある程度の親水性を有し、インクに対する親和性は十分維持されている。

#### 【0026】

電離放射線の照射により架橋する高分子化合物としては、例えば、光二量化型、光分解型、光変性型、光解重合型等の樹脂が挙げられる。本発明では光二量化型樹脂が好ましい。光二量化型樹脂としては、分子構造中にジアゾ基、シンナモイル基、スチルバゾニウム基、スチルキノリウム基などを導入したものが好ましい。

#### 【0027】

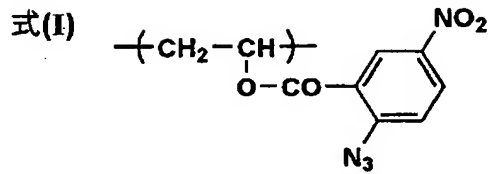
また、光架橋後、アニオン染料等の水溶性染料により染色される樹脂が好ましい。このような樹脂としては、例えば第1級アミノ基～第3級アミノ基又は第4級アンモニウム塩基等のカチオン性基を有する樹脂、例えば特開昭56-67309号、同60-129742号、同60-252341号、同62-283339号、特開平1-198615号の各公報に記載されている感光性樹脂（組成物）、硬化処理によりアミノ基となりカチオン性となるアジド基のような基を有する樹脂、例えば、特開昭56-67309号公報に記載されている感光性樹脂（組成物）等が挙げられる。

#### 【0028】

本発明においては、電離放射線の照射により架橋する高分子化合物としては、特開昭56-67309号公報記載の感光性樹脂が好ましい。具体的には、ポリビニルアルコール構造中に、下記式（I）

#### 【0029】

## 【化2】



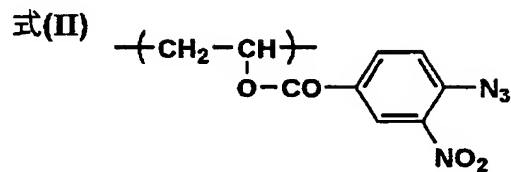
## 【0030】

で表される 2-アジド-5-ニトロフェニルカルボニルオキシエチレン構造を有する樹脂、

又は下記式 (II)

## 【0031】

## 【化3】



## 【0032】

で表される 4-アジド-3-ニトロフェニルカルボニルオキシエチレン構造を有する樹脂である。

## 【0033】

樹脂の具体例は該公報中の実施例 1 及び 2 に、樹脂の構成成分及びその使用割合は該公報第 2 頁に記載されている。

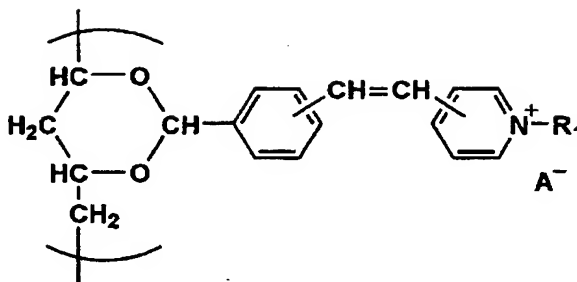
## 【0034】

また、電離放射線の照射により架橋する高分子化合物としては、特開昭 60-129742 号公報記載の感光性樹脂も好ましく用いられる。具体的には、ポリビニルアルコール構造中に下記式 (III) または (IV)

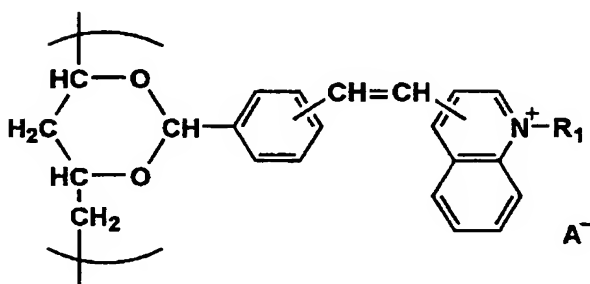
## 【0035】

## 【化 4】

式(III)



式(IV)



## 【0036】

で示される構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂である。

式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を示し、A<sup>-</sup>はアニオンを示すが、これらは、ポリビニルアルコールまたは部分鹼化ポリ酢酸ビニルに、ホルミル基を有するスチリルピリジニウム塩またはスチリルキノリニウム塩を作用させて製造したスチリルピリジニウム（スチルバゾリウム）構造或いはスチリルキノリニウム構造を有する構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂であり、その製造法については特開昭60-129742号公報に詳細に記載されており、これを参考に容易に製造できる。

## 【0037】

これら、スチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール系樹脂中の、スチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基の割合は、ビニルアルコール単位あたり、0.2～10.0モル%の割合であることが好ましい。感光性単位であるスチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基の導入量が多いほど高感度であるが、10.0モル%を超える

と、水溶性が著しく減じ水に溶解しにくくなる。また、0.2モル%より少ないと、架橋後の強度が不足し本発明の効果が得られない。

#### 【0038】

また、上記において、ベースとなるポリビニルアルコールは、一部未鹸化のアセチル基を含んでいてよく、ケン化度は70～100%であることが望ましい。また、その重合度は400～4000程度であることが好ましく、重合度が400より小さいと水不溶化するに要する電離放射線の照射時間が著しく長くなり好ましくない。また、重合度が4000を超えると粘度が大きくなるため取り扱い上支障をきたすことがある。

#### 【0039】

電離放射線の照射により架橋する高分子化合物および微粒子等を混合した水性塗布液を、少なくとも支持体の片面に塗布したのち、電離放射線を照射することにより電離放射線の照射により架橋する高分子化合物を架橋させ、本発明に係わる多孔質インク受容層を有するインクジェット記録シートを形成する。電離放射線としては、例えば、電子線、紫外線、アルファ線、ベータ線、ガンマ線、X線等が挙げられる。アルファ線、ベータ線、ガンマ線およびX線は人体への危険性といった問題が付随するため、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線が好ましく用いられる。

#### 【0040】

電子線を使用する場合、照射する電子線の量は0.1～20Mrad程度の範囲で調節するのが望ましい。0.1Mrad未満では十分な照射効果が得られず、20Mradを超えるような照射は支持体、特に紙やある種のプラスチックを劣化させるおそれがあるため好ましくない。電子線の照射方式としては、例えばスキヤニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等が採用され、電子線を照射する際の加速電圧は100～300kV程度が適当である。なお、電子線照射方式は、紫外線照射に比べて生産性が高く、増感剤添加による臭気や着色の問題がなく、更に均一な架橋構造をとりやすいといった利点がある。

#### 【0041】

本発明において好ましく用いられる上記電離放射線の照射により架橋する高分

子化合物は、特に、後述する増感剤等を添加しないでも例えば紫外線に感光し、容易に架橋反応することができる。紫外線の光源としては、紫外線ランプ（例えば 0.5 kPa ~ 1 MPa までの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ）、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ等が用いられ、5000 ~ 8000  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  程度の強度を有する紫外線が好ましく照射される。硬化に要するエネルギー量としては 0.02 ~ 20 kJ /  $\text{cm}^2$  の範囲が用いられる。

#### 【0042】

また、紫外線を使用する場合には、塗布組成物中に増感剤を配合してもよく、例えば、チオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルキサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、N, N, N', N' - テトラエチル-4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、1, 1 - ジクロロアセトフェノン等の増感剤の一種以上が適宜配合されてもよい。

#### 【0043】

増感剤を使用する場合には使用量は塗布組成物中の電離放射線の照射により架橋する高分子化合物に対して 0.2 ~ 10 質量%、好ましくは 0.5 ~ 5 質量% 程度の範囲で調節するのが望ましい。更に例えば、トリエタノールアミン、2 - ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノ安息香酸、等の第三級アミン類を塗布組成物中の電離放射線の照射により架橋する高分子化合物に対して 0.05 ~ 3 質量% 程度混合してもよい。

#### 【0044】

本発明においては、塗布層が親水性の溶媒を含有した状態で電離放射線を照射することにより、電離放射線の照射により架橋する高分子化合物の架橋反応が促進し、塗膜の流動化を抑え、均一な塗膜を形成する。具体的には、電離放射線を照射後、塗膜を乾燥し、水を主体とする水性溶媒を蒸発させるが、電離放射線を照射する際に、水性溶媒が一部或いは大部分蒸発してもよい。

#### 【0045】

また、本発明で目的とする諸性能を落とさない限り、電離放射線の照射により架橋する高分子化合物とともに、以下の親水性樹脂を併用しても良い。

## 【0 0 4 6】

併用される親水性樹脂としては、特に制限はなく、従来公知の親水性バインダーとして用いることのできる親水性樹脂を用いることができ、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等が挙げられるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

## 【0 0 4 7】

ポリビニルアルコールは、吸湿性等の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、本発明の課題である塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

## 【0 0 4 8】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールとしては、平均重合度が300以上のものが好ましく、特に平均重合度が1000～5000のものが好ましい。ケン化度は、70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

## 【0 0 4 9】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

## 【0 0 5 0】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチル・(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル) アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル) メタクリルアミド、ヒドロキシエチル・トリメチルアンモ

ニウムクロライド、トリメチル・（メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0051】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

#### 【0052】

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば特開平1-206088号公報に記載されるようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報、同63-307979号公報等に記載されるようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、特開平7-285265号公報に記載されるような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

#### 【0053】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開平7-9758号公報に記載されるようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載される、疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

#### 【0054】

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違いなど2種類以上を併用することもできる。

#### 【0055】

次に、微粒子について説明する。

本発明において用いることのできる微粒子は、無機微粒子や有機微粒子であるが、高光沢のインクジェット記録シートを作製することができ、又、高濃度のプリント画像が得られることから無機微粒子が好ましい。

#### 【0056】

このような無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カル

シウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。このような無機微粒子は、1次粒子のまま用いても、2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

#### 【0057】

本発明においては、インクジェット記録シートで高品位なプリントを得るといった観点から、無機微粒子として、アルミナ、擬ベーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましく、気相法で合成された微粒子シリカが特に好ましい。気相法で合成された微粒子シリカは、表面がアルミニウムで修飾されたものであっても良い。表面がアルミニウムで修飾された気相法シリカのアルミニウム含有率は、シリカに対して質量比で0.05～5%のものが好ましい。

#### 【0058】

上記無機微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、光沢性や発色性の観点から、平均粒径が200nm以下であることが好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、無機微粒子の製造上の観点から5nm以上であることが好ましい。上記無機微粒子の平均粒径は、多孔質インク受容層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

#### 【0059】

また、微粒子の分散度は、光沢性や発色性の観点から0.5以下が好ましい。0.5以下であれば、光沢やプリント時の濃度が良好である。ここで、微粒子の分散度とは、上記平均粒径を求めるのと同様に電子顕微鏡で多孔質インク受容層の微粒子を観察し、その粒径に標準偏差を平均粒径で割ったものを示す。

#### 【0060】



上記微粒子は、1次粒子のままで、あるいは2次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質インク受容層中に存在していても良いが、上記の平均粒径は、電子顕微鏡で観察したときに多孔質インク受容層中で独立の粒子を形成しているものの粒径を言う。

#### 【0061】

上記微粒子の水溶性塗布液における含有量は、5～40質量%であり、特に7～30質量%が好ましい。

#### 【0062】

多孔質インク受容層に含まれる親水性バインダーに対する微粒子の含有比率が、質量比で2～50であることが好ましい。質量比が2以上であれば、多孔質インク受容層の空隙率は良好であり、十分な空隙容量が得やすく過剰の親水性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぐことを防ぐことができる。一方、この比率が50以下の場合には、多孔質インク受容層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じにくく好ましい。特に好ましい親水性バインダーに対する微粒子の含有比率は、乾燥塗膜の折り割れがよいという観点から、質量比で5～15である。

#### 【0063】

また、本発明に係る多孔質インク受容層は、塗膜の単位面積当たりのインク吸収容量は、おおむね、 $15 \sim 40 \text{ ml/m}^2$ であることが好ましい。この吸収容量は、単位体積の塗膜を水につけたときに発生した気泡の体積、または塗膜が吸収しうる水の体積等で定義される。

#### 【0064】

次に、本発明に係る（A）含窒素化合物、（B）含硫黄化合物、（C）多価金属塩、（D）フェノール誘導体について説明する。

#### 【0065】

（A）含窒素化合物：

含窒素化合物としては、特開2000-263918号、同2001-139851号、同2001-341418号、同2002-19267号、同2001-191640号、同2000-271499号、特開昭62-37181号

、特開昭62-37182号、同62-37183号、同61-164989号、同59-96987号、同61-146591号等の各公報に記載されているものを使うことができる。中でも、特に好ましい含窒素化合物としては、4位に置換基を有する2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンに代表されるヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、水溶性の級脂肪族3級アミン化合物が挙げられ、具体的には、アデカスターブLA-52（旭電化（株）製）、サイアソープ UV-3346（サイテック社製）、スミソープ 577（住友化学工業（株）製）、N, N-ビススルホエチルヒドロキシルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

#### 【0066】

含窒素化合物の多孔質インク受容層への添加量は特に制限は無いが、インクジェット記録シート1m<sup>2</sup>当たり好ましくは0.01g～3gの範囲である。3g以下であれば、当該化合物が多孔質インク受容層の空隙を塞ぐことを抑え、高インク吸収性を維持することができる。また0.01g以上であれば本発明の効果を十分に発揮することができる。この観点において、より好ましくはインクジェット記録シート1m<sup>2</sup>当たり、0.1g～2gの範囲で用いられる。

#### 【0067】

##### （B）含硫黄化合物

含硫黄化合物としては、特開昭61-177279号、同61-163886号、同64-36479号、特開平7-314883号、同7-314882号、同1-115677号、同8-25679号、同10-330644号、特開2001-270236号等の各公報に記載されているものを使うことができる。中でも、特に好ましい含硫黄化合物としては、前記一般式（1）または一般式（2）で表されるものである。

#### 【0068】

一般式（1）において、RおよびR' で表されるアルキル基は、置換または非置換のアルキル基であり、置換基としてはヒドロキシル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原

子等を挙げることができる。一般式（１）で表される化合物の具体例を以下に示す。

【 0 0 6 9 】

## 【化5】

(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)



(1-7)



(1-8)



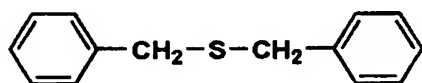
(1-9)



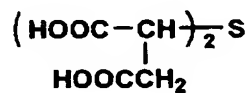
(1-10)



(1-11)



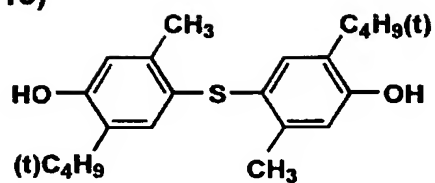
(1-12)



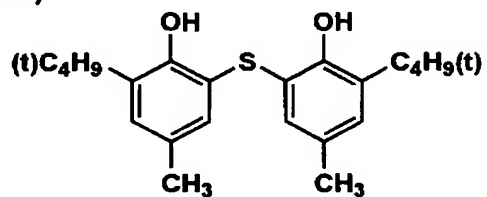
【0070】

## 【化 6】

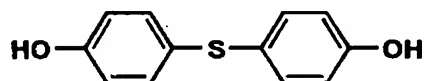
(1-13)



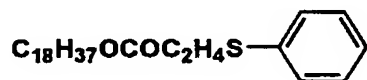
(1-14)



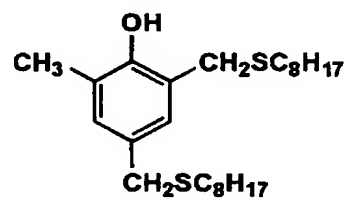
(1-15)



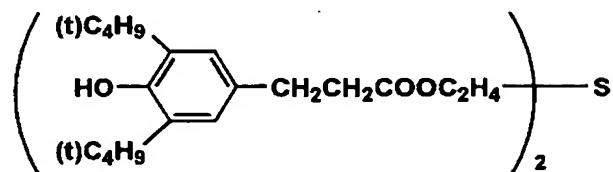
(1-16)



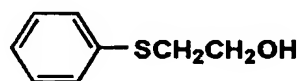
(1-17)



(1-18)



(1-19)



## 【0071】

上記化合物の中でも、特に好ましいのは、水溶性のチオエーテル化合物であり

、特に好ましいのは少なくとも 1 個の水酸基、カルボキシル基またはスルホ基等の水溶性基を有する化合物である。

#### 【0072】

一般式 (2) で表される化合物において、X で表される非金属原子群によって構成される 5～7 員環は、好ましくは、5 員のアゾール環であり、アゾール環としてはピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、セレナゾール、テルラゾール等の単環および例えばインドール、インダゾール、プリン、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトイミダゾール、ナフトチアゾール等の縮合環が挙げられる。また、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、s-トリアジン等の 6 員環およびその縮合環である例えば、キノリン、イソキノリン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン等の環や、アゼピン、ベンゾジアゼピン等の 7 員環が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0073】

また、これらの環は置換基を有していても良く、そのような置換基としては例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基等である。これらの置換基は更に置換基を有していてもよい。

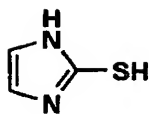
#### 【0074】

一般式 (2) で表される化合物の具体例を以下に示す。

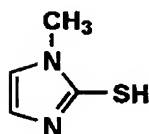
#### 【0075】

## 【化 7】

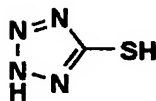
(2-1)



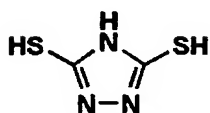
(2-2)



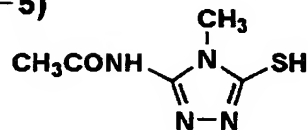
(2-3)



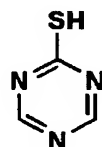
(2-4)



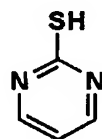
(2-5)



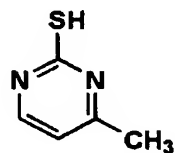
(2-6)



(2-7)



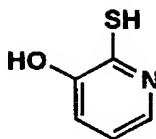
(2-8)



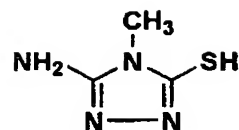
【 0 0 7 6 】

## 【化 8】

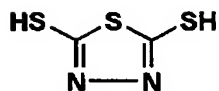
(2-9)



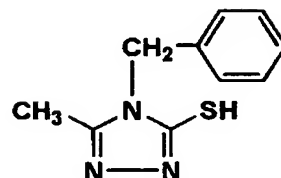
(2-10)



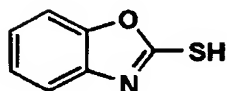
(2-11)



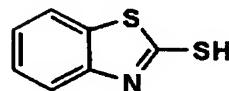
(2-12)



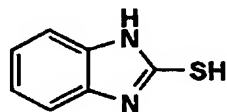
(2-13)



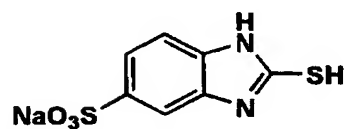
(2-14)



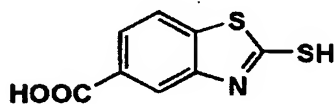
(2-15)



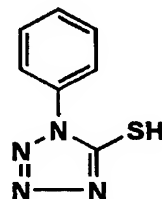
(2-16)



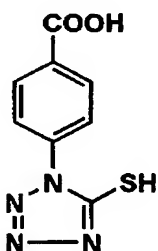
(2-17)



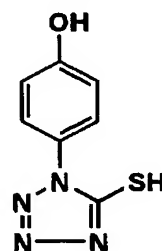
(2-18)



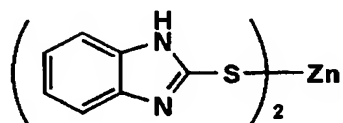
(2-19)



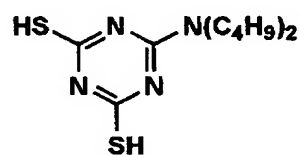
(2-20)



(2-21)



(2-22)



【0077】

含硫黄化合物の多孔質インク受容層への添加量は特に制限は無いが、インクジ



ェット記録シート  $1\text{ m}^2$  当たり好ましくは  $0.01\text{ g} \sim 3\text{ g}$  の範囲である。 $3\text{ g}$  以下であれば、当該化合物が多孔質インク受容層の空隙を塞ぐことを抑え、高インク吸収性を維持することができる。また  $0.01\text{ g}$  以上であれば本発明の効果を十分に発揮することができる。この観点において、より好ましくはインクジェット記録シート  $1\text{ m}^2$  当たり、 $0.1\text{ g} \sim 2\text{ g}$  の範囲で用いられる。

#### 【0078】

##### (C) 多価金属塩

多価金属塩は、2価以上の金属塩であり、2～4価の多価金属塩が好ましく、例えば、多価金属塩としては、特開平7-149037号、特開昭61-43593号、同55-53591号、同56-86789号、同58-94491号、同59-155088号、同59-96988号、同60-46288号、同60-67190号、同60-189480号、同61-10484号、同61-57379号、特開平8-25794号、同4-7189号、同8-118788号、同9-1769995号、同11-321099号、同10-226153号、特開2001-130126号、同2001-138622号、同2001-238340号、同2001-334742号、同2002-103786号の各公報に記載されているものを使うことができる。好ましい金属塩としては、セシウム、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウムの各水溶性金属塩である。中でも、特に好ましい金属塩としては、ジルコニウム塩であり、具体的には、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウムである。

#### 【0079】

多価金属塩の多孔質インク受容層への添加量は、インクジェット記録シート  $1\text{ m}^2$  当たり概ね  $0.1 \sim 10$  ミリモルの範囲である。 $0.1$  ミリモル未満の場合は効果が少なく、 $10$  ミリモルを超えると染料の凝集が促進され、表面でのブロッキング現象を起こし易くなる。特に好ましい添加量はインクジェット記録シート  $1\text{ m}^2$  当たり  $0.2 \sim 2$  ミリモルである。

#### 【0080】

##### (D) フェノール化合物

フェノール化合物としては特開 2000-233655 号、特開平 1-18684 号、特開平 1-95091 号、特開昭 57-74192 号、特開昭 57-87989 号、特開昭 64-36480 号、特開平 1-18684 号の各公報に記載されているものを使うことができる。好ましいフェノール化合物としては、水酸基のオルト位の少なくとも一方が 3 級アルキル基で置換されている所謂ヒンダードフェノール化合物、ハイドロキノンジエーテル化合物が挙げられる。具体的には、Sumilizer BHT、Sumilizer MDP-S、Sumilizer GM、Sumilizer BBM-S（以上、住友化学工業株式会社製）、Irganox 1076、Irganox 565、Irganox 1520、Irganox 245（以上、チバ・スウベシヤリテイ・ケミカルズ株式会社製）、アデカスターブ AO-80、アデカスターブ AO-23（以上、旭電化工業株式会社製）、2, 5-ジ(t)ペンチルハイドロキノーン 1, 4-ジオクチルエーテル等が挙げられる。

#### 【0081】

フェノール化合物の多孔質インク受容層への添加量は特に制限は無いが、好ましくはインクジェット記録シート 1m<sup>2</sup>当り、0.01g～3g の範囲である。3g 以下であれば、当該化合物が多孔質インク受容層の空隙を塞ぐことを抑え、高インク吸収性を維持することができる。また 0.01g 以上であれば本発明の効果を十分に発揮することができる。この観点において、より好ましくはインクジェット記録シート 1m<sup>2</sup>当たり 0.1～2g の範囲で用いられる。

#### 【0082】

本発明に用いる支持体としては、インクジェット記録シートに用いられている従来公知のものを適宜使用することができる。インクジェット記録シートに用いる支持体としては、紙等のように支持体自身がインク吸収性であるものと支持体の上にインク吸収層を設けたものに大きく区分される。前者は、インクが支持体中に直接浸透するために高い最高濃度が得られなかったり、支持体自身がインク溶媒を吸収して著しい皺を画像上に発生させる（コックリングともいう）ために高級感のあるプリントは得られない。

#### 【0083】

これに対して、支持体がインクを吸収しない非吸水性支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット記録シートでは、上記の欠点が無く高級感のあるインクジェットプリントが得られる。そのため、支持体は非吸水性支持体であることが好ましい。

#### 【0084】

好ましく用いられる非吸水性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアセート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリイミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明または不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂被覆層で被覆した樹脂被覆紙、いわゆるRCペーパー等が用いられる。

#### 【0085】

上記支持体上に、水溶性塗布液を塗布する時には、表面と塗布層との間の接着強度を大きくする等の目的で、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明のインクジェット記録シートは着色された支持体であってもよい。

#### 【0086】

本発明で好ましく用いられ支持体は、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルムおよび紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。以下、最も好ましいポリオレフィンの代表であるポリエチレンでラミネートした紙支持体について説明する。

#### 【0087】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、例えば、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下であることが好ましい。

**【0088】**

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

**【0089】**

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

**【0090】**

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlであることが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と、42メッシュ残分質量%との和が30～70質量%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。

**【0091】**

原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 $\mu$ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理を施して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>3</sup>（JIS-P-8118に規定の方法に準ずる）が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては、前記原紙中添加できるサイズ剤と同様のものを使用することができる。原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定した場合、5～9であることが好ましい。

**【0092】**

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLD

P Eやポリプロピレン等も一部使用することができる。

#### 【0093】

また、塗布層側のポリエチレン層には、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して、1～20質量%、好ましくは2～15質量%である。

#### 【0094】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目等の微粒面を形成したのもも本発明で使用する事ができる。

#### 【0095】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、水系塗布組成物の膜厚やバック層を設けた後で低湿および高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、本発明に係る水系塗布組成物を塗布する側のポリエチレン層としては20～40 $\mu$ m、バック層側が10～30 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。

#### 【0096】

更に、上記ポリエチレン被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

#### 【0097】

- 1) 引っ張り強さ: J I S-P-8113で規定される強度で、縦方向が20～300N、横方向が10～200Nであることが好ましい
- 2) 引き裂き強度: J I S-P-8116による規定方法で、縦方向が0.1～2N、横方向が0.2～2Nが好ましい
- 3) 圧縮弾性率:  $\geq 1030\text{ N/cm}^2$
- 4) 表面ベック平滑度: J I S-P-8119に規定される条件で、500秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い
- 5) 裏面ベック平滑度: J I S-P-8119に規定される条件で、100～

800秒が好ましい

6) 不透明度: 直線光入射/拡散光透過条件の測定条件で、可視域の光線での透過率が20%以下、特に15%以下が好ましい

7) 白さ: JIS-P-8123に規定されるハンター白色度で、90%以上が好ましい。また、JIS-Z-8722 (非蛍光)、JIS-Z-8717 (蛍光剤含有) により測定し、JIS-Z-8730に規定された色の表示方法で表示したときの、 $L^*=90\sim98$ 、 $a^*=-5\sim+5$ 、 $b^*=-10\sim+5$ が好ましい。

#### 【0098】

上記支持体の多孔質インク受容層側には、多孔質インク受容層との接着性を改良する目的で、下引き層を設けることが好ましい。下引き層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーや $T_g$ が $-30\sim60^\circ\text{C}$ のラテックスポリマーなどが好ましい。これらバインダーは、記録シート $1\text{m}^2$ 当たり $0.001\sim2\text{g}$ の範囲で用いられる。下引き層中には、帯電防止の目的で、従来公知のカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤を少量含有させることができる。

#### 【0099】

上記支持体の多孔質インク受容層側と反対側の面には、滑り性や帯電特性を改善する目的でバック層を設けることもできる。バック層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーや $T_g$ が $-30\sim60^\circ\text{C}$ のラテックスポリマーなどが好ましく、またカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤や各種の界面活性剤、更には平均粒径が $0.5\sim20\mu\text{m}$ 程度のマツト剤を添加することもできる。バック層の厚みは、概ね $0.1\sim1\mu\text{m}$ であるが、バック層がカール防止のために設けられる場合には、概ね $1\sim20\mu\text{m}$ の範囲である。また、バック層は2層以上から構成されていても良い。

#### 【0100】

下引き層やバック層の塗設に当たっては、支持体表面のコロナ処理やプラズマ処理などの表面処理を併用することが好ましい。

#### 【0101】

本発明に係る多孔質インク受容層を形成する水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（カチオン、ノニオン、アニオン、両性）、白地色調調整剤、蛍光増白剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶媒、高沸点有機溶媒、ラテックスエマルジョン、退色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マット剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン性媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。

#### 【0102】

カチオン媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基および第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、経時での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

#### 【0103】

また、親水性バインダーの架橋剤を併用して含有させたり、もしくは塗膜形成、乾燥後にオーバーコートさせることもできる。架橋剤により、多孔質インク受容層の耐水性がさらに改善され、また、インクジェット記録時に親水性バインダーの膨潤が抑制されるためにインク吸収速度が向上する。

#### 【0104】

架橋剤としては、従来公知の架橋剤を使用することができ、無機系架橋剤（例えば、クロム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、ホウ酸類など）や有機系架橋剤（例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、N-メチロール系架橋剤、アクリロイル系架橋剤、ビニルスルホン系架橋剤、活性ハロゲン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、エチレンイミノ系架橋剤等）等を使用することができる。これらの架橋剤は、親水性バインダーに対して、概ね1～50質量%であり、好ましくは2～40質量%である。

#### 【0105】

親水性バインダーがポリビニルアルコール類であり、微粒子がシリカである場

合、架橋剤としては、3 属、4 属元素を含む化合物、特にホウ酸類やアルミニウム化合物、ジルコニウム化合物などの無機系架橋剤およびエポキシ系架橋剤を用いることができる。

#### 【0106】

インクジェット記録シートの製造方法としては、インク吸収層を含む各構成層を、各々単独にあるいは同時に、公知の塗布方式から適宜選択して、支持体上に塗布、乾燥して製造することができる。塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2,761,419号、同第2,761,791号公報に記載のホッパーを使用するスライドビード塗布方法、エクストルージョンコート法等が好ましく用いられる。

#### 【0107】

同時重層塗布を行う際の各塗布液の粘度としては、スライドビード塗布方式を用いる場合には、5～100 mPa・s の範囲が好ましく、さらに好ましくは10～50 mPa・s の範囲である。また、カーテン塗布方式を用いる場合には、5～1200 mPa・s の範囲が好ましく、さらに好ましくは25～500 mPa・s の範囲である。

#### 【0108】

また、塗布液の15℃における粘度としては、100 mPa・s 以上が好ましく、100～30,000 mPa・s がより好ましく、さらに好ましくは3,000～30,000 mPa・s であり、最も好ましいのは10,000～30,000 mPa・s である。

#### 【0109】

塗布後直ぐに、親水性溶媒が存在しているときに前記電離放射線による照射を行って、架橋させて、均一な塗膜を形成した後、乾燥して、空隙を有する多孔質層からなるインク受容層を得ることができる。

#### 【0110】

本発明の記録シートに係る多孔質インク受容層は、単層であっても多層であっても良く、多層構成の場合には、全ての層を同時に塗布することが、製造コスト



低減の観点から好ましい。

#### 【0111】

塗布および乾燥方法としては、塗布液を30℃以上に加温して、同時重層塗布を行った後、形成した塗膜の温度を1～15℃に一旦冷却し、10℃以上で乾燥することが好ましい。塗布液調製時、塗布時及び乾燥時において、表層に含まれる熱可塑性樹脂が製膜しないように、該熱可塑性樹脂のT<sub>g</sub>以下の温度で塗布液の調製、塗布、乾燥することが好ましい。より好ましくは、乾燥条件として、湿球温度5～50℃、膜面温度10～50℃の範囲の条件で行うことである。また、塗布直後の冷却方式としては、形成された塗膜均一性の観点から、水平セット方式で行うことが好ましい。

#### 【0112】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

#### 【0113】

##### [インクジェット記録シートの作製]

##### <インクジェット記録シート1の作製(比較例)>

予め均一に分散されている、気相法シリカ(日本アエロジル社製:アエロジル300、一次粒子の平均粒径;7nm)の25%分散液(pH=4.0、エタノール1質量%含有)100kgに、スチルバゾリウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコール誘導体(東洋合成工業社製:SPP-SHR主鎖PVA重合度2300、けん化度88%)10%水溶液50kgを攪拌しながら添加し、界面活性剤(S-1)を加えた。

#### 【0114】

次いで、高圧ホモジナイザー(3000N/cm<sup>2</sup>)で分散し、30μmのろ過精度を有するボールフィルター(アドバンテック東洋社製:TCP-30)を用いてろ過し、純水で200Lに仕上げて、塗布液1を得た。

#### 【0115】

次に上記の塗布液1を170μmの湿潤膜厚になるように、両面にポリエチレ

ンを被覆した紙支持体（アナターゼ型酸化チタン 6 % 含有）上に塗布した。

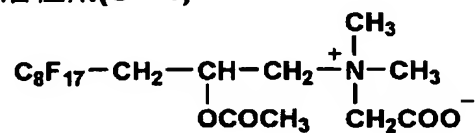
# 【0116】

塗布後、メタルハライドランプで、エネルギー量  $2 \text{ kJ} / \text{cm}^2$  の紫外線を照射し、その後、 $80^\circ\text{C}$  の温風でインク受容層表面を乾燥して、インクジェット記録シート 1 を得た。

# 【0117】

## 【化 9】

### 界面活性剤(S-1)



# 【0118】

〈インクジェット記録シート 2 の作製（本発明）〉

インクジェット記録シート 1 にポリアリルアミン塩酸塩（PAA-HCL-10L：日東紡績製）の 10 % 水溶液 10 kg を加えた以外は同様にして、インクジェット記録シート 2 を作製した。

# 【0119】

〈インクジェット記録シート 3 の作製（本発明）〉

インクジェット記録シート 1 に含硫黄化合物である（1-2）の 10 % 水溶液 5 kg を加えた以外は同様にして、インクジェット記録シート 3 を作製した。

# 【0120】

〈インクジェット記録シート 4 の作製（本発明）〉

インクジェット記録シート 1 にヒンダードアミン化合物（アデカスタブ LX-332：旭電化工業株式会社製）の 5 % 水溶液を 10 kg 加えた以外は同様にして、インクジェット記録シート 4 を作製した。

# 【0121】

〈インクジェット記録シート 5 の作製（本発明）〉

インクジェット記録シート 1 にヒンダードフェノール化合物（アデカスタブ L

X-802:旭電化工業株式会社製)の5%水溶液を9kg加えた以外は同様にして、インクジェット記録シート5を作製した。

【0122】

〈インクジェット記録シート6の作製(本発明)〉

インクジェット記録シート1に酢酸ジルコニウム(ジルコゾールZA:第一希元素化学工業株式会社製)の10%水溶液を1.5kg加えた以外は同様にして、インクジェット記録シート6を作製した。

【0123】

〈インクジェット記録シート7の作製(比較例)〉

インクジェット記録シート2において、光架橋性ポリビニルアルコール誘導体に代えてポリビニルアルコール(PVA235:クラレ株式会社製)10%水溶液にした以外は同様にしてインクジェット記録シート7を作製した。

【0124】

〈インクジェット記録シート8の作製(本発明)〉

インクジェット記録シート3において、光架橋性ポリビニルアルコール誘導体10%水溶液50kg中の10kgを、ポリビニルアルコール(PVA235:クラレ株式会社製)の10%水溶液に変えた以外は同様にしてインクジェット記録シート8を作製した。

【0125】

〈インクジェット記録シート9の作製(比較例)〉

インクジェット記録シート7において、ほう酸500g、硼砂400gを加えた以外は同様にしてインクジェット記録シート9を作製した。

【0126】

〈インクジェット記録シート10の作製(本発明)〉

インクジェット記録シート2において、光架橋性ポリビニルアルコール誘導体10%水溶液80kg使用した以外は同様にしてインクジェット記録シート10を作製した。

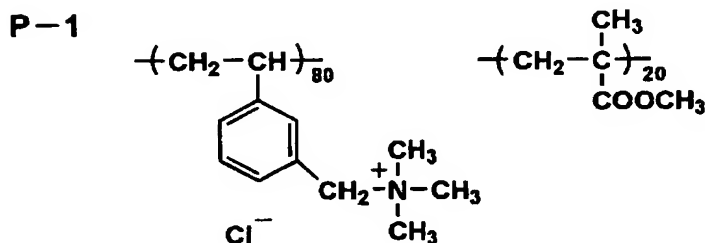
【0127】

〈インクジェット記録シート11の作製(本発明)〉

インクジェット記録シート10において、乾燥後に3%のカチオン性ポリマー水溶液(P-1、分子量1万)を湿潤膜厚が30 $\mu$ mになるように塗布し、インクジェット記録シート11を作製した。

【0128】

【化10】



【0129】

[インクジェット記録シートの特性評価]

上記のように作製した各インクジェット記録シートにつき、下記の記載の方法により、光褪色評価、バインダーの耐候性評価、被膜のひび割れ評価、被膜の折り割れ評価、及びインク吸収性評価を行った。

【0130】

(光褪色評価)

セイコーエプソン社製インクジェットプリンターPM900Cを用いて、シア(C)の単色ベタ印字をしたインクジェット記録シートを、室内光のもとに3か月間保存し、光褪色評価をプリント前後の光学濃度残存率で示した。数値の高い方が残存率が高く、良好なことを示す。

【0131】

◎: 0.95以上

○: 0.85~0.95未満

△: 0.75~0.85未満

×: 0.75未満

(バインダーの耐候性評価)

プリント後すぐに40℃、相対湿度70%の高湿下で12時間保存し、プリン

ト面を目視で観察した。また、Xeフェードメーター（70, 000 lux）に12時間保存し、プリント面を目視で観察した。

### 【0132】

- ：プリント面のひび割れなし
  - △：プリント面にややひび割れが見られる
  - ×：プリント面にかなりひび割れがみられる
- （被膜のひび割れ評価）

インクジェット記録シート10×10 cm<sup>2</sup>当たりの、0.2 mm以上の大きさのひび割れ個数をカウントし4段階評価した。

### 【0133】

- ◎：3個以下（実用上問題なし）
- ：4～10個（実用上問題なし）
- △：11～19個（実用上問題あり）
- ×：20個以上（実用上問題あり）

（被膜の折り割れ評価）

インクジェット記録シートを23℃、相対湿度10%で3時間以上調湿した後、インク受容層のある面を150℃に熱した後すぐに直径が10、15、20 mmの円筒状のステンレス棒にインク受容層のある面を外にして巻きつけ、インク受容層の折り割れが生じる径の大きさを調べた。

### 【0134】

- ◎：10 mmでも折り割れなし（実用上問題なし）
- ：10 mmで折り割れが認められる（実用上問題なし）
- △：15 mmで折り割れが認められる（実用上問題あり）
- ×：20 mmで折り割れが認められる（実用上問題あり）

（インク吸収性評価）

各記録用紙に、セイコーエプソン社製インクジェットプリンターPM950Cを用いて、青のベタ印字を行い、その印字部を目視観察し下記の基準に則り、インク吸収性の評価を行った。

### 【0135】

なお、本実施例ではいずれの試料もインク吸収性の評価が×のものはなかった。

### 【0136】

◎：印字部は、ほとんど印字ムラがない (実用上問題なし)

○：印字部で、多少マダラ状ムラが認められる (実用上問題なし)

△：印字部で、かなりのマダラ状ムラが認められる (実用上問題あり)

×：印字部のほとんどがマダラ状になっている (実用上問題あり)

結果を表1に示す。

### 【0137】

【表1】

| 試料<br>No. | 光褪色 | バインダーの耐候性 |     | 被膜の<br>ひび割れ | 被膜の<br>折り割れ | インク<br>吸収性 | 備考  |
|-----------|-----|-----------|-----|-------------|-------------|------------|-----|
|           |     | Xe照射      | 高湿下 |             |             |            |     |
| 1         | △   | △         | △   | △           | △           | ◎          | 比較例 |
| 2         | ◎   | ○         | ○   | ◎           | ◎           | ◎          | 本発明 |
| 3         | ○   | ○         | ○   | ○           | ◎           | ◎          | 本発明 |
| 4         | ◎   | ○         | ○   | ◎           | ○           | ◎          | 本発明 |
| 5         | ○   | ○         | ○   | ◎           | ○           | ◎          | 本発明 |
| 6         | ○   | ○         | ○   | ○           | ◎           | ◎          | 本発明 |
| 7         | ×   | ×         | ×   | ×           | ×           | △          | 比較例 |
| 8         | ○   | ○         | ○   | ◎           | ◎           | ◎          | 本発明 |
| 9         | △   | △         | △   | △           | △           | ◎          | 比較例 |
| 10        | ○   | ○         | ○   | ○           | ○           | ○          | 本発明 |
| 11        | ○   | ○         | ○   | ○           | ○           | ○          | 本発明 |

### 【0138】

なお、表1における試料No. はインクジェット記録シートのNo. を指す。  
また、バインダーの耐候性の項におけるXe照射はXeフェードメーターに12時間保存したときの評価を、高湿下は相対湿度70%で12時間保存した時の評価である。

### 【0139】

表1の結果から本発明のインクジェット記録シートは光褪色に優れており、又

、バインダーの耐候性、被膜のひび割れ、被膜の折り割れ、インク吸収性の全ての評価において実用上問題のないレベルであることがわかる。

【 0 1 4 0 】

【発明の効果】

光褪色性に優れ、しかもバインダーの耐候性が高く、製造時（塗布・乾燥）におけるひび割れの発生及び乾燥後に取り扱う際の折り割れの発生がない高インク吸収性のインクジェット記録シートを提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光褪色性に優れ、しかもバインダーの耐候性が高く、製造時（塗布・乾燥）におけるひび割れの発生及び乾燥後に取り扱う際の折り割れの発生がない高インク吸収性のインクジェット記録シートを提供すること。

【解決手段】 支持体上の少なくとも片面にインク受容層を設けてなるインクジェット記録シートにおいて、該インク受容層が、電離放射線を照射して架橋形成した高分子化合物を含む親水性バインダー、微粒子並びに（A）含窒素化合物、（B）含硫黄化合物、（C）多価金属塩及び（D）フェノール化合物から選ばれる少なくとも一つを含有する多孔質インク受容層であることを特徴とするインクジェット記録シート。

【選択図】 なし



認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 2 - 3 2 4 6 2 3 |
| 受付番号    | 5 0 2 0 1 6 8 6 4 9 4    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第二担当上席 0 0 9 1           |
| 作成日     | 平成 1 4 年 1 1 月 1 1 日     |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年11月 8日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 4 6 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカミノルタホールディングス株式会社